

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 7月12日
Date of Application:

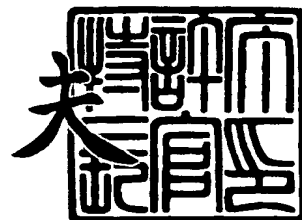
出願番号 特願2002-204754
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-204754]

出願人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2003年 7月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 43002JP

【提出日】 平成14年 7月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 59/06

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 林 利生

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 馬場 英幸

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100065215

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 三枝 英二

 【電話番号】 06-6203-0941

【選任した代理人】

 【識別番号】 100076510

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 掛樋 悠路

【選任した代理人】

 【識別番号】 100086427

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小原 健志

【選任した代理人】

【識別番号】 100090066

【弁理士】

【氏名又は名称】 中川 博司

【選任した代理人】

【識別番号】 100094101

【弁理士】

【氏名又は名称】 舘 泰光

【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 . 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0112470

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 α -ヒドロキシカルボン酸の製造方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 (i)1,2-ジオールまたは(ii)1,2-ジオールと 1 級アルコールとを、金属を担持してなる触媒の存在下、酸素と反応させることにより得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを、加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法。

【請求項 2】 エチレングリコールと 1 級アルコールとを原料とし、金属を担持してなる触媒の存在下、酸素酸化により得られたグリコール酸エステルを、加水分解することによってグリコール酸を製造する方法。

【請求項 3】 不純物としてホルムアルデヒドおよび塩素を実質的に含まないグリコール酸。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、グリコール酸などの α -ヒドロキシカルボン酸の製造方法およびグリコール酸に関する。

【0002】**【従来技術】**

α -ヒドロキシカルボン酸は、ポリグリコール酸などの各種の合成樹脂の原料となる重合用モノマーなどとして工業的に重要な化合物である。なかでも、グリコール酸は、プリント配線基盤などを洗浄する金属洗浄剤、ボイラーなどのスケール防止剤などとして利用されている。また、近年、抗シワ効果のある化粧液、基礎化粧品などとしても使用されている。特に、化粧品などとして使用する際には、直接人体に触れるので、安全性、毒性に関する配慮が必要である。グリコール酸自身には、そうした問題点はないが、製品中に含まれる不純物が問題となる場合がある。

【0003】

従来、グリコール酸は、主に、(1)一酸化炭素とホルムアルデヒドと水とを酸

触媒下、高圧において反応させる方法、または(2)クロロ酢酸と水酸化ナトリウムとを反応させる方法によって製造されている。これらの方法によって製造されたグリコール酸には、不純物として、例えばホルムアルデヒド、含塩素化合物、メトキシ酢酸などのグリコール酸以外の有機酸などが含まれている。

【0004】

従って、化粧品などに使用するグリコール酸としては、これらの不純物を含まない高純度のものが求められている。

【0005】

しかしながら、グリコール酸は、蒸留などの汎用の精製方法では単離精製が困難であり、特に上記のような不純物を完全に除去することは困難である。実際には、不純物を多量に含有する工業品グレードのグリコール酸から不純物をできるだけ除去した高純度品が使用されている。

【0006】

市販されている工業グレードのグリコール酸は、主に以下の2種の方法で製造されている。一つは、酸触媒存在下、高温、高圧下にホルムアルデヒドと一酸化炭素とをカルボニル化反応させる製造する方法である。この製法による工業グレード品は、70%水溶液という形態であり、グリコール酸以外の有機酸として、グリコール酸2量体、ジグリコール酸、メトキシ酢酸、ギ酸などが、グリコール酸に対して合計で10重量%以上含まれている。これらの不純物は、蒸留などの方法では分離できない。そのため、煩雑な精製工程を経る必要があり、また、収率が低いという問題点がある。

【0007】

また、この製法による高純度品も市販されているが、純度は99%以上と高いものの価格が工業品の10倍以上と高価なため汎用用途が限られている。

【0008】

もう一つのグリコール酸の製造方法は、モノクロル酢酸を水酸化ナトリウムで加水分解後中和して製造する方法である。この方法では、化学量論量の2倍の水酸化ナトリウムを副原料として消費するので、有機物で汚染された塩化ナトリウムが廃棄物として大量に発生するという問題がある。

【0009】

このように、ホルムアルデヒド、含塩素化合物などの不純物を含まない高純度グリコール酸を経済性良く製造できる方法の開発が、強く求められている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の主な目的は、不純物としてホルムアルデヒド、含塩素化合物などを含まない高純度の α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、かかる従来技術の問題点を解決するために鋭意研究を重ねた結果、金属を担持してなる触媒および酸素の存在下、(i)1,2-ジオールのみ、または(ii)1,2-ジオールと1級アルコールとを反応させることによって得られる α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解することによって、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明は、下記のグリコール酸などの α -ヒドロキシカルボン酸の製造方法およびグリコール酸に係る。

1. (i)1,2-ジオールまたは(ii)1,2-ジオールと1級アルコールとを、金属を担持してなる触媒の存在下、酸素と反応させることにより得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを、加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法。
2. エチレングリコールと1級アルコール(好ましくは炭素数1~4の1級アルコール)とを原料とし、金属を担持してなる触媒の存在下、酸素酸化により得られたグリコール酸エステルを、加水分解することによってグリコール酸を製造する方法。
3. 担体に担持された金属の平均粒子径が、10nm以下である上記1または2に記載の製造方法。
4. 担体が、無機酸化物である上記1~3のいずれかに記載の製造方法。

5. 無機酸化物担体が、Si、Al、TiおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種を含む酸化物である上記4に記載の製造方法。

6. 1,2-ジオールに対する1級アルコールのモル比が、1:3~20程度である上記1に記載の製造方法。

7. 加水分解の前または後に、以下に示す(A)~(C)のシュウ酸またはシュウ酸エステルを除去する工程のいずれか一つを含む上記1~6のいずれかに記載の方法

(A) 金属塩および/またはアンモニウム塩を添加し、生成するシュウ酸金属塩および/またはシュウ酸アンモニウム塩を分離する工程

(B) アンモニアを添加し生成するオキサミド酸エステルおよびオキサミドを分離する工程、および

(C) 陰イオン交換樹脂を用いてシュウ酸エステルを樹脂に吸着させる工程。

8. 不純物としてホルムアルデヒドおよび塩素を実質的に含まないグリコール酸。

9. エチレングリコールを10重量ppb以上含み、上記1に記載の方法により得られるグリコール酸。

10. エチレングリコールを10重量ppb以上含むグリコール酸。

11. エチレングリコールと1級アルコールとを原料とし、金属を担持してなる触媒の存在下、酸素酸化により得られたグリコール酸エステルを加水分解することによって製造することができ、不純物としてホルムアルデヒドおよび塩素を実質的に含まないグリコール酸。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明の α -ヒドロキシカルボン酸の製造方法は、(i)1,2-ジオールまたは(ii)1,2-ジオールと1級アルコールとを、金属を担持してなる触媒(以下「担持型金属触媒」ということがある)の存在下、酸素と反応させることにより得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを、加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法である。

【0014】

I. グリコール酸の製造

1. 担持型金属触媒

(1) 触媒活性成分

本発明において用いる触媒は、活性成分である金属が担体に担持された触媒、即ち担持型金属触媒である。

【0015】

活性成分である金属は、特に制限されないが、好ましくは貴金属であり、例えば、金、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、イリジウム、白金などの貴金属を例示することができ、金、パラジウム、ルテニウムなどがより好ましい。

【0016】

本発明において用いる触媒は、上記の貴金属を必須成分として含み、更に、活性成分として、第4周期から第6周期の2B族、3B族、4B族、5B族および6B族並びに第4周期の8族からなる群から選択される少なくとも1種の元素を含有することができる。以下、これらの元素を第二元素ということがある。第二元素の具体例として、例えばZn, Cd, Hgなどの2B族; Ga, In, Tlなどの3B族; Ge, Sn, Pbなどの4B族; As, Sb, Biなどの5B族; Se, Te, Poなどの6B族; Fe, Co, Niなどの8族などを例示することができる。本発明において用いる触媒としては、第二元素として少なくともPbを含む触媒が好ましい。例えば、Au, PdおよびRuからなる群から選択される少なくとも1種の活性成分およびPbを含む金属微粒子が担体上に担持された触媒を好適に用いることができる。

【0017】

活性成分である金属は、上記貴金属を単独で含んでも良く、2種以上を含んでもよい。2種以上の貴金属を含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。

【0018】

また、活性成分である金属が、貴金属と第二元素とを含む場合には、本発明の効果が得られる限り、一部又は全部が合金、金属間化合物等を形成していても良い。貴金属および第二元素は、通常微粒子として担体に担持されている本発明において用いる触媒は、本発明の効果を妨げない範囲内で貴金属および第二元素以

外の他の元素または不純物が含まれていても良い。

【0019】

活性成分である金属粒子の粒子径は、所定の触媒活性が得られる限り限定的ではないが、平均粒子径は、通常10nm以下程度、好ましくは6nm以下程度、より好ましくは5nm以下程度、特に好ましくは1~5nm程度である。この範囲内に設定すれば、より確実に優れた触媒活性を得ることができる。平均粒子径の下限値は特に制限されないが、物理的安定性の見地より約1nm程度とすれば良い。

【0020】

なお、本発明における金属粒子の平均粒子径は、担体上の金属粒子を透過型電子顕微鏡（TEM）による観察により任意に選んだ120個のうち、(1)大きい順に上から10個及び(2)小さい順に下から10個の合計20個を除いた100個の粒子径の算術平均値を示す。また、本発明においては、金属粒子の粒子径分布の極大値が、1~6nm程度、特に1~5nm程度の範囲にあることが好ましい。粒子径の分布は狭い方が好ましく、上記120個の粒子径の標準偏差（Standard Deviation）が2以下程度、特に1.5以下程度であることが好ましい。

【0021】

触媒における金属活性成分の担持量は、最終製品の用途、担体の種類等に応じて適宜決定すれば良いが、通常は担体100重量部に対して0.01~20重量部程度、特に0.1~10重量部とすることが好ましい。

【0022】

(2) 担体

担体としては、従来から触媒担体として用いられているものを使用することができ、特に限定されない。例えば、市販品を使用することができる。また、公知の製法によって得られるものも使用できる。例えば、金属酸化物（シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、マグネシア等）、複合金属酸化物（シリカ・アルミナ、チタニア・シリカ、シリカ・マグネシア等）、ゼオライト（ZSM-5等）、メソポーラスシリケート（MCM-41等）などの無機酸化物；天然鉱物（粘土、珪藻土、軽石等）；炭素材料（活性炭、黒鉛等）の各種担体を挙げることができ、これらの中では無機酸化物が好ましい。

【0023】

本発明では、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Si、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少なくとも1種の元素を含む酸化物からなる無機酸化物担体を好ましく用いることができる。上記酸化物は、単体元素の酸化物が2以上混合された混合酸化物であっても良いし、あるいは複酸化物（又は複合酸化物）であっても良い。無機酸化物担体としては、Si、Al、TiおよびZrからなる群から選択される少なくとも1種の元素を含む酸化物が好ましい。

【0024】

担体の製法も限定されず、公知の製法を用いることができる。例えば、含浸法、共沈法、イオン交換法、気相蒸着法、混練法、水熱合成法等が挙げられる。

【0025】

例えば、上記の無機酸化物担体は、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Sn、Pb、La及びCeの少なくとも1種を含む水溶性化合物の水溶液をシリカに含浸させた後、得られた含浸体を焼成する方法などによって得られる。かかる無機酸化物担体は、触媒活性成分である微粒子をより確実に担持できるとともに、微粒子との相乗的な作用によっていっそう高い触媒活性を得ることができる。

【0026】

上記の担体の製法で用いられる化合物は限定されない。例えば、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物等の無機化合物、カルボン酸塩、アルコキサイド、アセチルアセトナート等の有機化合物が挙げられる。

【0027】

上記の水溶性化合物も、水溶性であれば限定的でない。例えば、硫酸チタニル、硝酸ジルコニル、硝酸亜鉛、硝酸ランタン、硝酸鉄、硝酸ニッケル、硝酸アルミニウム等の無機酸塩；チタン n -ブトキシド、チタンアセチルアセトナート、ジルコニウムアセチルアセトナート、酢酸鉛、酢酸マグネシウム等の有機酸塩を挙げることができる。これらの塩は無水物又は水和物のいずれであっても良い。また、上記水溶液の濃度は、用いる水溶性化合物の種類等に応じて適宜設定でき

る。

【0028】

上記水溶液をシリカに含浸させる量は限定的ではないが、通常はシリカ100重量部に対して1~20重量部程度となるようにすれば良い。

【0029】

本発明では、無機酸化物担体は多孔質であることが好ましく、特にその比表面積（BET法）が $50\text{m}^2/\text{g}$ 以上程度のものが好ましく、 $100\text{m}^2/\text{g}$ 以上程度であることがより好ましく、 $100\sim 800\text{m}^2/\text{g}$ 程度のものが特に好ましい。担体の形状・大きさは限定的でなく、最終製品の用途等に応じて適宜決定すれば良い。

【0030】

2. 本発明において用いる触媒の製造方法

本発明において用いる触媒の製造方法は、上記のような担持体を得られる限りその制限はない。例えば、所望の金属及びその化合物の少なくとも1種を含む担体を熱処理することによって得ることができる。金属の化合物は、水酸化物、塩化物、カルボン酸塩、硝酸塩、アルコキサイド、アセチルアトナート塩等のいずれであっても良い。

【0031】

また、担体に2種以上の金属を担持させる場合、担持させる順序も限定的でなく、いずれが先であっても良いし、また同時であっても良い。担体に、貴金属と第二元素とを担持させる場合も、担持させる順序は、限定的ではなく、いずれが先であっても良いし、また同時であっても良い。以下に、活性成分として金と第二元素とを併用する場合を例に挙げて説明する。すなわち、（A）金を担体に担持した後、第二元素を担持する方法、（B）第二元素を担体に担持した後、金を担持する方法、（C）金と第二元素とを同時に担体に担持する方法のいずれであってもよい。以下、各方法について説明する。なお、方法（A）に記載されている金担持体の製造方法は、金属を担持してなる触媒であって第二元素を含まない触媒の製造方法の一例である。

【0032】

方法（A）

上記(A)の方法は、金を担体に担持した後、第二元素を担持する方法である。まず、金が担持されてなる金担持体を製造する。金担持体の製法は限定的でなく、例えば共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の従来の方法を適用できる。本発明では、共沈法、析出沈殿法等が好ましく、この中でも析出沈殿法がより好ましい。

【0033】

析出沈殿法を用いる場合には、例えば金化合物を含む水溶液に担体を共存させ、金含有沈殿物を担体表面上に析出沈殿させた後、金含有沈殿物が析出した担体を焼成することによって金担持体を得ることができる。金含有沈殿物を担体表面上に析出沈殿させる場合には、上記水溶液の金濃度、温度、pH等の諸条件を適宜制御すれば良い。また、金含有沈殿物が析出した担体は、必要に応じて、焼成に先立って水洗、乾燥等を施しても良い。

【0034】

上記金化合物は水溶性であれば特に限定されない。例えば、テトラクロロ金(III)酸「 $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ 」、テトラクロロ金(III)酸ナトリウム「 $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$ 」、ジシアノ金(I)酸カリウム「 $\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$ 」、ジエチルアミン金(III)三塩化物「 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}[\text{AuCl}_3]$ 」等の錯体；シアン化金(I)等の金化合物が挙げられる。これらの化合物は少なくとも1種を用いることができる。

【0035】

上記水溶液の金濃度は、用いる化合物の種類等によって異なるが、通常は0.1～100mmol/L程度とすれば良い。また、上記水溶液のpHは、通常5～10程度、好ましくは6～9程度に設定すれば良い。上記pHは、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア等のアルカリにより調節することができる。また、必要により、塩酸等の酸を使用することもできる。これらのアルカリ又は酸は、必要により水溶液の形態で使用しても良い。

【0036】

必要により、上記水溶液に界面活性剤を添加することもできる。界面活性剤は

、上記水溶液に応じて公知のもの又は市販品の中から適宜選択すれば良い。例えば、長鎖アルキルスルホン酸及びその塩、長鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、長鎖アルキルカルボン酸及びその塩、アリールカルボン酸及びその塩等のアニオン性界面活性剤；長鎖アルキル 4 級アンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤；ポリアルキレングリコール、ポリオキシエチレンノニルフェノール等のノニオン性界面活性剤；等が挙げられる。これら界面活性剤は少なくとも 1 種を用いることができる。本発明では、アニオン性界面活性剤及びノニオン性界面活性剤が好ましく、特にアニオン性界面活性剤が好ましい。アニオン性界面活性剤の中でも、とりわけ、炭素数 8 以上の長鎖アルキルスルホン酸及びその塩、炭素数 8 以上の長鎖アルキルベンゼンスルホン酸及びその塩、炭素数 8 以上の長鎖アルキルカルボン酸及びその塩、アリールカルボン酸及びその塩等がより好ましい。

【0037】

界面活性剤の使用量は、所望の分散性、用いる界面活性剤の種類等により適宜決定することができるが、通常は界面活性剤の濃度が 0.1 ~ 10 mmol/L 程度とすれば良い。

【0038】

上記水溶液と混合する担体としては、前記のような各種担体を用いることができる。担体は、顆粒状、造粒体等のいずれの形態で使用しても良い。担体の使用量は、上記水溶液の濃度、用いる担体の種類等に応じて適宜設定すれば良い。上記水溶液と担体とを混合する際には、必要に応じて上記水溶液を加温しても良い。この場合の温度は、通常 10 ~ 100℃程度とすれば良い。また、上記水溶液と単体との混合時間は、担体の種類、構成元素等によって変更できるが、通常は 1 分 ~ 24 時間程度、好ましくは 10 分 ~ 3 時間の範囲内で、金を含む沈殿物ができるだけ多く担体上に担持されるように設定すれば良い。担体の使用量は、所定の担持量となるように適宜設定すれば良い。

【0039】

上記水溶液と担体とを混合・攪拌した後、固形分を回収する。固形分の回収は、上澄液の回収により行ったり、あるいは公知の固液分離法に従って実施するこ

とができる。回収された固形分は、残留イオンが実質的になくなるまでイオン交換水等で洗浄することが好ましい。

【0040】

次いで、上記固形分の焼成を行う。必要に応じて、焼成に先立って予め所定温度に加熱して乾燥しても良い。乾燥温度は、通常150℃未満程度とすれば良い。焼成温度は、通常150～800℃程度、好ましくは200～700℃程度、より好ましくは250～600℃程度とすれば良い。焼成雰囲気は空気（大気）中又は酸化性雰囲気中でも良いし、あるいは窒素、アルゴンガス、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気中、水素ガス、一酸化炭素等の還元性雰囲気中のいずれであっても良い。また、焼成時間は、焼成温度、固形分の大きさ等に応じて適宜決定すれば良い。かかる焼成によって、金が担体表面に強固に固定された所定の金担持体を得ることができる。このような方法などにより得られた金担持体は、本発明の方法において、触媒として用いることができる。

【0041】

次に、第二元素及びその化合物の少なくとも1種を金担持体に担持した後、熱処理することにより金と第二元素とを複合化させる。

【0042】

上記の担持方法は限定的でなく、従来方法に従って行うことができる。例えば、含浸法、イオン交換法、気相蒸着法等が挙げられる。このうち、含浸法が好適に使用できる。例えば、第二元素を含む化合物が溶解した溶液と上記金担持体との混合物を調製した後、当該混合物から回収された固形分を熱処理することにより好適に第二元素を担持することができる。

【0043】

第二元素を含む化合物としては、特に限定されないが、例えば、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物、塩化物等の無機化合物、ギ酸塩、酢酸塩、 β -ジケトン化合物、アルコキサイド等の有機化合物を例示することができる。より具体的には、酢酸鉛、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硝酸ビスマス、ゲルマニウム（III）ブトキシド、ニッケルビスマスアセチルアセトナート、酢酸鉄等を挙げるることができる。

【0044】

第二元素を含む化合物が溶解した溶液は、第二元素を含む化合物及びそれが溶解する溶媒の組合せを用いることにより調製できる。溶媒としては特に限定はないが、水、有機溶媒等を用いることができる。有機溶媒としては、例えばアルコール、ケトン、芳香族炭化水素、カルボン酸エステル、ニトリル等を挙げることができる。特に、水及びアルコール（特にメタノール及びエタノール）の少なくとも1種を用いることが好ましい。従って、上記組合せは、水又はアルコールに溶解する上記化合物を用いることが好ましい。例えば、第二元素としてPbを用いる場合は、酢酸鉛（水和物でも良い。）をメタノールに溶解させた溶液を好適に用いることができる。

【0045】

第二元素を含む化合物が溶解した溶液の第二元素濃度は、上記化合物の種類、溶媒の種類等に応じて適宜決定できるが、通常は0.01～10mmol/L程度にすれば良い。

【0046】

また、上記金担持体と、第二元素を含む化合物が溶解した溶液との混合割合は、上記溶液の濃度、金又は第二元素の所望の担持量等に応じて適宜決定することができる。

【0047】

上記金担持体と、第二元素を含む化合物が溶解した溶液との混合物を調製した後、当該混合物から固形分を回収する。固形分の回収方法は限定的ではないが、例えば第二元素を含む化合物を金担持体に担持されるようにすれば良い。例えば、エバポレーター等により溶媒を留去することが好ましい。

【0048】

次いで、固形分の熱処理を実施する。熱処理温度は、得られる各金属粒子が金及び第二元素から構成されるような温度とすれば良い。すなわち、最終的に得られる金属粒子担持体を触媒として用いた場合に金と第二元素との複合化による触媒活性が発現されるように熱処理すれば良い。

【0049】

かかる熱処理温度は、第二元素の種類等によって異なるが一般的には50～8

00℃程度、好ましくは100～600℃程度とすれば良い。

【0050】

熱処理雰囲気は特に限定されず、還元性雰囲気、酸化性雰囲気、不活性雰囲気等のいずれでも良い。還元性雰囲気とするためには、例えば水素、一酸化炭素、アルコール等の還元性ガスのほか、これらの還元性ガスを窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスで希釈した混合ガスを使用すれば良い。また、酸化性雰囲気とするためには、酸素、空気等を含むガスを使用すれば良い。不活性雰囲気とするためには、窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガスを使用すれば良い。本発明では、特に還元性雰囲気とすることが望ましい。また、酸化性雰囲気で熱処理した後、還元性雰囲気で熱処理することもできる。

【0051】

また、熱処理時間は、熱処理の温度等によって適宜変更することができるが、通常10分～24時間程度とすれば良い。

【0052】

第二元素の種類によっては、金との複合化をさらに促進するために、上記熱処理に先立ってホルマリン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、ギ酸等の還元剤を用いて固形分を還元処理しても良い。

【0053】

方法 (B)

上記 (B) の方法は、第二元素を担体に担持した後、金を担持する方法である。第二元素に担持する方法は限定的でなく、例えば上記 (A) と同様の方法を使用できる。すなわち、担体にまず上記 (A) と同様の方法にて第二元素を担持すれば良い。第二元素の原料、担持条件等も、上記 (A) で掲げたものと同様にすれば良い。

【0054】

ただし、場合によっては、その後の金担持操作上好ましい付加的処理として、酸化性雰囲気下（空気又は酸素を含むガスの存在下）300～900℃程度で焼成することにより第二元素を担体に強固に固定化することができる。

【0055】

こうして製造された第二元素担持体への金の担持は、上記（A）と同様の方法にて実施できる。すなわち、析出沈殿法等により金を担持した後、乾燥及び焼成を上記（A）と同様にして実施すれば良い。また、上記（A）と同様、金と第二元素との複合化をより十分なものとするために、上記（A）と同様の還元性雰囲気下での熱処理を行うことが望ましい。また、必要に応じて、さらに還元剤を用いた還元処理を組み合わせることもできる。

【0056】

方法（C）

上記（C）の方法は、金と第二元素とを同時に担体に担持する方法である。その方法は、両者を同時に担持できれば限定されない。例えば、共沈法、析出沈殿法、含浸法、気相蒸着法等の従来の方法が使用できる。いずれの場合も、担体に金を担持する際に、系内に第二元素を含む化合物を共存させることによって両者を同時に担持することができる。さらに、両者を担持したものを上記の方法（A）又は（B）と同様に熱処理及び／又は還元処理を施すことにより、金及び第二元素を含む金属超微粒子が担体上に担持された触媒を得ることができる。

【0057】

本発明では、析出沈殿法又は含浸法を好適に使用することができる。析出沈殿法では、金を含む化合物（例えば水酸化物）として析出し、沈殿を形成しやすい条件（例えば、上記化合物が水酸化物である場合、温度30～100℃程度、pH5～10程度、金濃度0.1～100mmol/L程度）において、第二元素を含む化合物が析出し、沈殿を形成するように制御することが望ましい。この場合、第二元素を含む水溶性化合物を出発原料として用い、その水溶液から第二元素を含む水酸化物として沈殿を形成させることが望ましい。また、沈殿形成の際に、金と第二元素の各水酸化物が同時に沈殿を形成し、金及び第二元素とをともに含有する水酸化物を生成することが望ましい。これらの沈殿物は、さらに熱処理及び／又は還元処理を施すことにより触媒を得ることができる。

【0058】

含浸法では、金化合物及び第二元素を含む化合物が有機溶媒中に溶解した溶液に担体を加え、必要により有機溶媒の留去等を行うことにより、金化合物及び第

二元素を含む化合物を同時に担体上に付着させ、次いで熱処理及び／又は還元処理を施すことによって触媒を得ることができる。典型例としては、金のアセチルアセトナート化合物（例えば、ジメチル金アセチルアセトナート）と第二元素のアセチルアセトナート化合物（例えば、ニッケルアセチルアセトナート）とを含有するメタノール溶液を担体に含浸させ、メタノールを留去した後、乾燥及び還元処理することによって、金及び第二元素を含有する金合金超微粒子（例えば、Au-Ni合金超微粒子）が担体に担持された触媒を得ることができる。

【0059】

上記の析出沈殿法又は含浸法で使用される原料化合物、操作条件等は、前記の方法(A)で示したものを適用できる。

【0060】

3. α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法

本発明の α -ヒドロキシカルボン酸エステルの製造方法は、担持型金属触媒と酸素の存在下に、(i) 1,2-ジオールまたは(ii) 1,2-ジオールと1級アルコールとを反応させることを特徴とする。すなわち、(i) 酸素と1,2-ジオールとを反応させるか、または(ii) 酸素と1,2-ジオール及び1級アルコールを反応させる。

【0061】

上記1,2-ジオールは、1位と2位に水酸基を有する限り特に限定されず、例えば、3価以上の多価アルコールであってもよい。上記1,2-ジオールの具体例として、例えば、エチレングリコール、1,2-プロプレングリコール、1,2-ブタンジオール、1,2-ヘキサジオールなどの炭素数2～10の脂肪族1,2-ジオール；グリセリン、エリスリトール、キシリトール、ソルビトールなどの1位と2位に水酸基を有する炭素数3～10の脂肪族多価アルコールなどのほか、これら1,2-ジオールの誘導体などが挙げられる。1,2-ジオールの誘導体としては、例えば、3-クロロ-1,2-プロパンジオールなどのハロゲンを含有する炭素数2～10の脂肪族1,2-ジオール；2-フェニル-1,2-エタンジオールなどの芳香環を有する炭素数2～10の脂肪族1,2-ジオールなどが挙げられる。1,2-ジオールとしては、エチレングリコールなどの炭素数2～6程度の脂肪族ジオールを好適に使用できる。これら1,2-ジオールは、1種又は2種以上で用いることができる。

【0062】

上記1級アルコールは、1級水酸基を有する限り特に制限されず、例えば、2価以上の多価アルコールであってもよい。1級アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノール、1-ヘキサノール、1-オクタノールなどの炭素数1～10の脂肪族1級アルコール；1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオールなどの1級水酸基を有する炭素数2～10の脂肪族多価アルコール；アリルアルコール、メタリルアルコール等の1級水酸基を有する炭素数3～10の脂肪族不飽和アルコール；ベンジルアルコール等の芳香環を有するアルコール等が挙げられる。アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールなどの炭素数1～4の脂肪族1級アルコールを好適に使用でき、メタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールなどの1価アルコールが特に好ましい。これら1級アルコールは、1種又は2種以上で用いることができる。

【0063】

本発明の製造方法では、目的とする α -ヒドロキシカルボン酸エステルの種類等によって上記1,2-ジオール及び1級アルコールを適宜選択すれば良い。例えば、グリコール酸エステルを合成する場合には、1,2-ジオールとしてエチレングリコール、1級アルコールとしてメタノール、エタノール、1-プロパノール、1-ブタノールなどの1級アルコールを用いれば良い。或いは、1,2-ジオールとしてエチレングリコールだけを用いた場合には、グリコール酸2-ヒドロキシエチルエステルを製造することができる。

【0064】

1,2-ジオールと1級アルコールとの反応割合は特に限定されないが、1,2-ジオールに対する1級アルコールのモル比は、通常1：2～50程度であり、1：3～20程度がより好ましい。上記範囲内とすることにより、より効率的に α -ヒドロキシカルボン酸エステルを合成することが可能になる。

【0065】

本発明では、(i) 1,2-ジオールのみ、または(ii) 1,2-ジオールと1級アルコールとの反応を担持型金属触媒と酸素（分子状酸素）の存在下に行う。

【0066】

上記反応は、液相反応、気相反応等のいずれであっても良い。酸素（酸素ガス）は、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス、二酸化炭素ガス等の不活性ガスで希釈されていても良い。また、空気等の酸素含有ガスを用いることもできる。酸素含有ガスの反応系への供給方法は特に限定されず、公知の方法を採用できる。特に、液中へのバブリング等を好適に用いることができる。

【0067】

上記反応の形態としては、連続式、回分式、半回分式等のいずれであっても良く、特に限定されるものではない。触媒は、反応形態として回分式を採用する場合には、反応装置に原料とともに一括して仕込めば良い。また、反応形態として連続式を採用する場合には、反応装置に予め上記触媒を充填しておくか、あるいは反応装置に原料とともに触媒を連続的に仕込めば良い。触媒は、固定床、流動床、懸濁床等のいずれの形態であっても良い。

【0068】

上記触媒の使用量は、原料である1,2-ジオールまたは1級アルコールの種類、触媒の種類、反応条件等に応じて適宜決定すれば良い。反応時間は特に限定されるものではなく、設定した条件により異なるが、通常は反応時間又は滞留時間（反応器内滞留液量／液供給量）として0.5～20時間程度、好ましくは1～10時間程度とすれば良い。

【0069】

反応温度、反応圧力等の諸条件は、原料である1,2-ジオールまたは1級アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜決定すれば良い。反応温度は、通常0～180℃程度、好ましくは20～150℃程度、より好ましくは50～120℃程度とすれば良い。この範囲内の温度に設定することにより、いっそう効率的に反応を進行させることができる。反応圧力は、減圧、常圧又は加圧のいずれであっても良いが、通常は0.05～5MPa（ゲージ圧）程度、特に0.1～2MPa程度の範囲内が好適である。反応器流出ガスの酸素濃度が爆発範囲（8％）を超えないように全圧を設定すれば良い。また、反応系のpHは、副生成物抑制等の見地よりpH2～9程度とすることが望ましい。pH調節のために、例えばアル

カリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物（カルボン酸塩）を反応系への添加剤として使用することもできる。

【0070】

上記反応は、溶媒の存在下で実施することができる。溶媒を用いることにより、目的とするカルボン酸エステルを効率良く製造できる場合がある。使用できる溶媒としては、原料である1,2-ジオールまたは1級アルコールを溶解し、反応条件下で自ら反応しにくいものであれば限定的でなく、原料アルコールの種類、反応条件等に応じて適宜選択すれば良い。例えば、水のほか、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン等のエーテル類；トルエン、キシレン、ベンゼン等の芳香族炭化水素類；塩化メチレン、クロロホルム、二塩化エチレン等のハロゲン含有化合物等を挙げることができる。溶媒の使用量は、溶媒の種類、アルコールの種類、触媒の種類等に応じて適宜設定すれば良い。

【0071】

4. α -ヒドロキシカルボン酸エステルまたは α -ヒドロキシカルボン酸の精製

酸素酸化反応後、反応系から触媒を分離した後、生成した α -ヒドロキシ酸エステルを公知の分離精製手段等を用いて回収すれば良い。触媒の分離方法は公知の方法に従えば良い。例えば、反応系が触媒（固形分）と反応生成物（液状成分）からなる場合は、ろ過、遠心分離等の公知の固液分離方法を用いて触媒と反応生成物を分離することができる。

【0072】

本発明の製造方法において、例えば1,2-ジオールとしてエチレングリコールを使用し、1級アルコールとして1級アルコール（好ましくは炭素数1～4の1級アルコール）を用いるとグリコール酸エステルを製造することができる。反応後得られた溶液には、主生成物としてグリコール酸エステルが含まれ、場合によっては、未反応の原料である1級アルコールおよびエチレングリコールが含まれる。更に、反応溶液には、副生成物として、水が含まれ、場合によっては、1級アルコール由来のカルボン酸エステル（例えば1級アルコールとしてメタノールを使用した場合には、ギ酸メチルなど）、シュウ酸エステル、加水分解生成物であ

るグリコール酸、シュウ酸、シュウ酸モノエステルなどが含まれる。

【0073】

このような反応溶液から目的物であるグリコール酸エステルを単離する方法として、先ず1級アルコールおよび水を留去した後、グリコール酸エステルを蒸留により分離する方法を容易に実施可能な方法として例示できる。グリコール酸エステルを蒸留すると、未反応のエチレングリコールは、蒸留ボトムに含まれる。この時回収された1級アルコールおよびグリコール酸エステルを含む蒸留ボトムは、グリコール酸エステルを製造する時の原料として再利用することができる。

【0074】

ただし、グリコール酸エステルとシュウ酸エステルは沸点が近いので、蒸留により分離することは、容易ではない。例えば、グリコール酸メチルの沸点は、151℃であり、シュウ酸ジメチルの沸点は、164℃である。エチレングリコールと1級アルコールとを反応させた場合に生じるシュウ酸エステルは、グリコール酸エステルに対して10モル%以下程度と少ないので、用途によっては問題とならない場合もある。しかしながら、ポリグリコール酸などへのポリマー原料として用いる場合などには、少量のシュウ酸類が含まれると、高分子量のポリグリコール酸が得られないことがある。このような場合には、シュウ酸エステルを何らかの方法で除去することが必要となる。

【0075】

従って、シュウ酸エステルは、必要に応じて除去すればよい。シュウ酸エステルおよびまたはシュウ酸を含むグリコール酸エステルの精製方法として、例えば、(A)金属塩および/またはアンモニウム塩を添加し、生成するシュウ酸金属塩および/またはシュウ酸アンモニウム塩を分離する方法、(B)アンモニアを添加し、生成するオキサミド酸エステルおよび/またはオキサミドを分離する方法、(C)陰イオン交換樹脂を用いてシュウ酸を樹脂に吸着させる方法などを例示することができる。以下に、精製方法(A)および(B)について説明する。上記の精製方法(A)～(C)の方法は、併用してもよい。以下の精製方法(A)～(C)は、加水分解工程の前後いずれに行ってもよい。

【0076】

精製方法(A)

上記精製方法(A)は、金属塩および/またはアンモニウム塩を添加し、生成するシュウ酸金属塩および/またはシュウ酸アンモニウム塩を分離する方法である。以下、酸素酸化後または加水分解後の反応混合物を「粗生成物」ということがある。

【0077】

精製方法(A)において用いる金属塩およびアンモニウム塩は、水、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノールなど)、これらの混合溶媒に対して可溶性の塩である限り特に制限されない。アンモニウム塩よりも金属塩を好適に用いることができる。金属塩は、錯塩であってもよい。

【0078】

金属塩としては、例えば、水酸化物、カルボン酸塩、炭酸塩、アルコキシド、ハロゲン化物、1,3-ジケトン塩などを例示することができる。カルボン酸塩としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、2-エチルヘキサン酸、ラウリン酸、2-ヘキシルドデカン酸などの炭素数1~16程度脂肪酸の塩；グリコール酸、乳酸などのヒドロキシカルボン酸の塩などを例示することができる。アルコキシドとしては、メトキシド、エトキシド、イソプロポキシド、n-ブトキシドなどの炭素数1~4程度の脂肪族アルコキシド；フェノキシドなどの芳香族アルコキシドなどを例示することができる。ハロゲン化物としては、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物などを例示することができる。1,3-ジケトン塩としては、アセチルアセトナト塩などを例示することができる。金属塩としては、グリコール酸塩、酢酸塩、2-エチルヘキサン酸塩などのカルボン酸塩；水酸化物；アセチルアセトナト塩などが好ましく、グリコール酸塩などが特に好ましい。

【0079】

金属塩に含まれる金属イオンとしては、シュウ酸と塩を形成した時に、水、低級アルコール(例えば、メタノール、エタノール)、これらの混合溶媒に対する溶解度が低く、析出しやすいイオンが好ましい。金属塩に含まれる金属イオンとしては、例えば、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ などのアルカリ金属イオン； Be^{2+} 、 Mg^{2+}

, Ca^{2+} , Sr^{2+} , Br^{2+} , Ra^{2+} などのアルカリ土類金属イオン; Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} などの遷移金属イオン; La^{3+} , Ce^{3+} , Ce^{4+} , Pr^{3+} , Pr^{4+} , Nd^{2+} , Nd^{3+} , Nd^{4+} , Pm^{3+} , Sm^{2+} , Sm^{3+} , Eu^{2+} , Eu^{3+} , Gd^{2+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Tb^{4+} , Dy^{2+} , Dy^{3+} , Dy^{4+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{2+} , Tm^{3+} , Yb^{2+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} などのランタノイドイオンなどを例示することができる。金属イオンとしては、アルカリ土類金属イオンおよびランタノイドイオンが好ましい。

【0080】

金属塩としては、グリコール酸マグネシウム、酢酸亜鉛、酢酸カルシウム、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、ニッケル2-エチルヘキサン酸、トリス(アセチルアセトナト)ランタンなどを好適に使用できる。

【0081】

アンモニウム塩としては、例えば、酢酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどを例示でき、炭酸アンモニウムなどが好ましい。

【0082】

金属塩とアンモニウム塩の添加量は、特に制限されないが、添加量の下限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して、通常0.1当量以上程度であり、好ましくは0.5当量以上程度であり、より好ましくは1当量以上程度である。金属塩とアンモニウム塩の添加量の上限は、シュウ酸エステルとシュウ酸の総量に対して、通常50当量以下程度、好ましくは10当量以下程度、より好ましくは5当量以下程度である。

【0083】

金属塩とアンモニウム塩は、水、メタノール、エタノールなどの低級アルコール; アセトンなどのケトン類; トルエン、キシレンなどの芳香族系有機溶媒; これらの混合溶媒などに溶解させた溶液として粗生成物に添加してもよい。粗生成物が、既に、水、低級アルコールなどを含んでいる場合には、金属塩とアンモニウム塩は、固体のまま添加することも可能であるが、溶液として添加する方が好ましい。

【0084】

溶媒として用いる低級アルコールとしては、炭素数1~8程度、好ましくは炭

素数 1～4 程度の 1 級アルコールを例示することができる。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールなどを例示することができる。

【0085】

金属塩および/またはシュウ酸塩を添加および混合する時には、シュウ酸の金属塩/アンモニウム塩が生成しやすいように通常加熱する。混合温度は、シュウ酸塩が生成する限り特に制限されないが、通常 20～120℃ 程度であり、40～90℃ 程度が好ましい。

【0086】

混合時間は、シュウ酸塩が十分に生成し、本発明の効果が奏される限り特に制限されず、粗生成物の量、粗生成物の組成などに応じて適宜設定することができる。混合時間は、通常 0.1～5 時間程度、好ましくは 0.5～3 時間程度である。

【0087】

混合は、空気中などの酸化雰囲気下において行ってもよいが、窒素、希ガス（ヘリウム、アルゴンなど）などの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。

【0088】

粗生成物に金属塩またはアンモニウム塩を添加すると、シュウ酸の方がグリコール酸より強酸であるので、シュウ酸エステルがシュウ酸を経て選択的に金属塩また酸アンモニウム塩を形成する。しかも、金属塩およびアンモニウム塩の添加量を粗生成物に含まれるシュウ酸エステルおよびシュウ酸に対して 1 当量以上程度とすると、ほぼ定量的にシュウ酸エステルおよびシュウ酸をその金属塩またはアンモニウム塩に変換することができる。特に、アルカリ土類、ランタノイドなどの金属塩を添加した場合には、生成するシュウ酸塩の溶解度が低く、沈殿として析出するので、濾別、遠心分離などの公知の固液分離手段により容易に分離することができる。

【0089】

また、生成したシュウ酸金属塩およびシュウ酸アンモニウム塩が、水、アルコールなどの有機溶媒およびそれらの混合溶媒に対してある程度の溶解性を示す場合であっても、シュウ酸金属塩およびシュウ酸アンモニウム塩は不揮発性である

ので、蒸留によって容易に分離することができる。

【0090】

精製方法(B)

上記精製方法(B)は、粗生成物にアンモニアを添加し生成するオキサミド酸エステルおよびオキサミドを分離する方法である。上記精製方法(B)では、粗生成物にアンモニアを添加するとシュウ酸エステルが加安分解によって、オキサミド酸エステルまたはオキサミドが生成する。

【0091】

アンモニアの添加量は、特に制限されないが、粗生成物中に含まれるシュウ酸ジエステルに対してモル比（アンモニア／シュウ酸ジエステル）が、1～10程度、好ましくは1～5程度、更に好ましくは1.2～3程度である。前記範囲とすることにより、より確実にシュウ酸ジエステルを除去できる。または、グリコール酸エステルを高収率で精製することができる。

【0092】

加安分解の反応温度は、オキサミド酸エステルまたはオキサミドが生成する限り特に制限されないが、通常0～100℃程度、好ましくは30～60℃程度である。

【0093】

粗生成物へアンモニアを添加する際の圧力や添加速度は、特に制限されるものではない。圧力は常圧でも加圧でも差し支えなく、また添加速度は反応温度が上記範囲に維持される速度であればよい。前記混合物へのアンモニアの添加は、例えば攪拌機を備えた通常の反応器で、液体アンモニア又はアンモニア溶液（アルコール等の反応に不活性な溶媒にアンモニアを溶解させた溶液）を前記混合物へ滴下するか、アンモニアガス又は希釈アンモニアガス（窒素ガス等の反応に不活性な気体で希釈されたアンモニアガス）を前記混合物へ直接吹き込むことによって行われる。

【0094】

前記の加安分解によって生成したオキサミドは非揮発性でしかも難溶性であるので、蒸留、濾過、遠心分離などの公知の固液分離方法により容易にグリコール

酸エステルと分離できる。また、オキサミド酸エステルも蒸留により容易にグリコール酸エステルと分離できる。

【0095】

上記の方法などによりシュウ酸エステルを除去した後、グリコール酸エステルを蒸留することにより、より高純度のグリコール酸エステルを高収率で分離精製することができる。前述の通り、グリコール酸エステルの蒸留に先立って、1級アルコールおよび水を留去しておくことが、通常好ましい。グリコール酸エステルの蒸留は、公知の方法を用いることができ、例えば、バッチ式蒸留装置として、仕込み釜、精留部、コンデンサー部などを備えた還流を行える通常の装置を用いることができる。蒸留により得られるグリコール酸エステル中のシュウ酸類(シュウ酸、シュウ酸エステル、シュウ酸金属塩、シュウ酸アンモニウム、オキサミドなど)の含有量は、全体で10ppm以下程度にまで低減することができる。

【0096】

上記の方法などによりシュウ酸エステルおよびシュウ酸を除去し、水およびアルコールを留去し、更に蒸留することにより得られたグリコール酸エステルであっても、未反応原料の1級アルコールとエチレングリコール、更に生成水を含有する場合がある。前記グリコール酸に含まれる1級アルコールは、通常1重量%以下程度であり、精製条件によっては0.2重量%以下程度とすることができる。また、エチレングリコールの含有量は、通常1重量%以下程度であり、精製条件によっては1000重量ppm以下程度とすることができる。水の含有量は、通常1重量%以下程度であり、精製条件によっては0.2重量%以下程度とすることができる。なお、シュウ酸エステルの除去を行わずに蒸留精製したグリコール酸エステルにおけるシュウ酸エステルの含有量は、通常0.1重量%以上、より正確には0.1~2重量%程度である。

【0097】

5. α -ヒドロキシカルボン酸エステルの加水分解

次に、酸素酸化により得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解し、 α -ヒドロキシカルボン酸を得る。加水分解工程は、上記の精製を行った後でもよい。加水分解により、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルに不純物として

含まれるシュウ酸ジメチルおよびエチレングリコールは、シュウ酸、メタノールおよびエチレングリコールとなる。シュウ酸とメタノールは、蒸留などの公知の精製方法により、容易に除去することができる。

【0098】

α -ヒドロキシカルボン酸エステルの加水分解は、原料として(i)1,2-ジオールまたは(ii)1,2-ジオールと1級アルコールとを、担持型金属触媒の存在下、酸素と反応させることにより得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを用いる限り特に制限されず、公知の条件を適用することができる。

【0099】

本発明における加水分解とは、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルと水との反応により、 α -ヒドロキシカルボン酸とアルコールとが生成する反応を意味する。加水分解反応を行う方法は、特に制限されず、従来公知の方法を適用することができる。

【0100】

反応温度は、通常30~150℃程度であり、好ましくは50~120℃程度である。水と α -ヒドロキシカルボン酸エステルとのモル比(水/ α -ヒドロキシカルボン酸エステル)は、通常1/1~1/5程度であり、より好ましくは3/1~20/1程度である。また、必要に応じて触媒を使用することができ、通常、酸触媒を好適に使用できる。

【0101】

α -ヒドロキシカルボン酸エステルの加水分解反応は平衡反応であるので、副生アルコールを系外に除去することにより、平衡が生成系側に偏って加水分解が進行しやすくなる。従って、反応蒸留などの反応方法が適しており、例えば水の共存下で反応蒸留する方法を例示できる。反応蒸留方法を用いると、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを気液接触により加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を得ると共に、副生成物であるアルコール（以下、副生アルコールということがある）を系外に留去することができる。従って、効率よく加水分解反応を実施できる。

【0102】

反応蒸留の際における水と α -ヒドロキシカルボン酸エステルとのモル比（水／ α -ヒドロキシカルボン酸エステル）は、反応蒸留の反応条件等に応じて決定すればよく、特に限定されるものではないが、通常 1／1～50／1 程度であり、より好ましくは 3／1～20／1 程度である。

【0103】

上記加水分解は、より一層反応を促進させるために、必要に応じて酸の存在下で反応蒸留することができる。このような酸は、特に限定されず、従来公知の均一系酸触媒や不均一系酸触媒などを用いることができる。具体的には、例えば、塩酸、硫酸、リン酸等の無機酸；酢酸等の有機酸；活性アルミナ、シリカーアルミナ、ゼオライト等の固体酸等が挙げられる。これら酸は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。 α -ヒドロキシカルボン酸エステルに酸を添加する方法は、特に限定されるものではない。また、上記酸として、 α -ヒドロキシカルボン酸、特に目的物としている α -ヒドロキシカルボン酸（例えば、グリコール酸メチルの場合にはグリコール酸）を用いることもできる。目的物としている α -ヒドロキシカルボン酸を酸として用いた場合には、高純度の α -ヒドロキシカルボン酸をより一層簡単にかつ安価に製造することができる。

【0104】

前記の反応蒸留を行った後、水を留去するために、必要に応じて、水と共沸組成物を形成する有機溶媒（共沸剤）の存在下で反応蒸留することができる。有機溶媒は、特に限定されず、例えば、シクロヘキサン、酢酸 *n*-プロピル等が挙げられる。有機溶媒の存在下で反応蒸留を行った後、共沸組成物を形成して水を留去することにより、即ち、共沸脱水操作を行うことにより、より一層高純度かつ高濃度の α -ヒドロキシカルボン酸を製造することができる。

【0105】

反応蒸留装置は、特に限定されず、例えば、装置内に気相部が存在し、生成した副生アルコール（低沸点成分）が該気相部へ連続的に分離・除去され得る構造を備えていればよい。反応蒸留装置としては、例えば、一般的に用いられている各種蒸留装置、より具体的には、多段式蒸留塔等の回分式（バッチ式）蒸留装置

または連続式蒸留装置が好適である。つまり、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルの反応蒸留は、必要に応じて、連続的に実施することができる。

【0106】

反応蒸留装置が多段式蒸留塔である場合における該蒸留塔の段数、並びに、反応温度や反応圧、液の滞留時間、還流比、および液のホールドアップ量等の反応条件（操作条件）は、実験的または理論的に、例えば、副生アルコールと共に留去される水の量が過度にならない程度（過度に水が留去されない程度）の段数並びに反応条件とすればよく、特に限定されるものではない。但し、段数や還流比を極端に小さくすると、反応効率が低下し、 α -ヒドロキシカルボン酸を効率的に製造することが困難となるおそれがある。また、段数や還流比を極端に大きくすると、本発明にかかる製造方法を例えば工業的に実施する上で、装置（設備）が過大となるので、経済的に不利である。

【0107】

上記多段式蒸留塔としては、塔頂（最上段）と塔底（最下段）とを除いた段数が3段以上の蒸留塔が好ましい。このような蒸留塔としては、例えば、ラシヒリング、ポールリング、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、スルーザパッキング等の充填物が充填された充填塔；泡鐘トレイ、シーブトレイ、バルブトレイ等のトレイ（棚段）を使用した棚段塔等、一般に用いられている蒸留塔が好適である。また、棚段と充填物層とを併せ持つ複合式の蒸留塔も採用することができる。上記の段数とは、棚段塔においては棚段の数を示し、充填塔においては理論段数を示す。

【0108】

反応蒸留装置として回分式蒸留装置を用いて、上記の反応蒸留を実施する際には、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル、水、および、必要に応じて酸および／または有機溶媒を該装置の蒸発缶に仕込んだ後、該混合液を反応温度（蒸留温度）に加温し、副生アルコールを該装置の塔頂から留去しながら加水分解を進行させる。これにより、 α -ヒドロキシカルボン酸を含む水溶液が蒸発缶に残る。

【0109】

また、反応蒸留装置として連続式蒸留装置を用いて、上記の反応蒸留を実施す

る際には、例えば、 α -ヒドロキシカルボン酸エステル、水、および必要に応じて酸および／または有機溶媒を含む混合液を該装置の中段部（塔底と塔頂とを除いた中間部分の段）に連続的に供給しながら該混合液を反応蒸留し、副生アルコールを該装置の塔頂から連続的に留去する一方、 α -ヒドロキシカルボン酸を含む水溶液を該装置の塔底から連続的に抜き出す。連続式蒸留装置に対する α -ヒドロキシカルボン酸エステル、水、酸および有機溶媒の供給方法は、特に限定されるものではなく、これら成分をそれぞれ別個に該装置に供給してもよい。つまり、これら成分の該装置における供給段は、互いに異なる段であってもよい。

【0110】

但し、反応蒸留が効率的に行われるように、これら成分における沸点のより低い成分の供給段の方が、沸点のより高い成分の供給段よりも下段側となるように設定することが望ましい。また、酸を用いる場合においては、酸の存在する領域（段）が多い程、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルと酸との接触頻度が増し、反応効率が良好となる。このため、酸は、連続式蒸留装置におけるできるだけ上部の段に供給することが好ましい。さらに、上記各成分は、液状で供給してもよく、ガス状で供給してもよく、或いは、気液混合状態で供給してもよい。尚、酸が固体酸（不均一系酸触媒）である場合には、該酸を例えば充填物の一部または全部に代えて連続式蒸留装置に予め保持（充填）しておけばよい。また、副生アルコールを系外に容易に除去するために、連続式蒸留装置の下部から α -ヒドロキシカルボン酸エステルや α -ヒドロキシカルボン酸等に対して不活性な気体（窒素ガス等）を導入することもできる。

【0111】

反応蒸留における反応条件は、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルの種類等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、反応温度は、副生アルコールの沸点以上、かつ、水の沸点以下であることが望ましい。反応温度が副生アルコールの沸点未満である場合には、該副生アルコールを効率的に留去することができない。一方、反応温度が水の沸点を越える場合には、過度に水が留去されてしまうので、反応蒸留を効率的に実施することができない。また、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルや α -ヒドロキシカルボン酸の分解反応等の副反応を

引き起こすおそれがある。尚、酸が無機酸や有機酸（均一系酸触媒）である場合には、該酸は、蒸留等の公知の方法を用いることにより、 α -ヒドロキシカルボン酸から分離・回収すればよい。

【0112】

上記反応蒸留によって、 α -ヒドロキシカルボン酸エステルを加水分解して α -ヒドロキシカルボン酸を得る場合には、副生成物が実質的に副生アルコールだけである。副生アルコールは留去するので、 α -ヒドロキシカルボン酸の分離・精製を容易に行うことができる。上記の方法によると、高純度の α -ヒドロキシカルボン酸が水溶液の状態で見られる。

【0113】

得られた α -ヒドロキシカルボン酸水溶液は、所望の形態に応じて、更に加工してもよい。例えば、(1)高濃度(例えばグリコール酸70重量%程度以上)の水溶液となるように濃縮する方法、(2)晶析、ろ過および乾燥などの工程を経て α -ヒドロキシカルボン酸結晶固体とする方法などを例示することができる。

【0114】

α -ヒドロキシカルボン酸水溶液の濃縮方法としては、例えば、加水分解工程後の α -ヒドロキシカルボン酸水溶液をそのまま加熱して水を留去する方法などを例示することができる。濃縮時には、必要に応じて減圧としてもよい。

【0115】

α -ヒドロキシカルボン酸の晶析方法としては、例えば、 α -ヒドロキシカルボン酸固体が析出し始めるまで加熱しながら水を留去した後、室温付近まで冷却することにより晶析させる方法を例示することができる。得られた結晶は、ろ過などの公知の固液分離法により容易に分離することができる。

【0116】

また、有機溶媒を用いて共沸脱水操作を行うことによって水を留去した場合には、より一層高純度かつ高濃度の α -ヒドロキシカルボン酸が得られる。

【0117】

この様にして得られた α -ヒドロキシカルボン酸には、ホルムアルデヒドおよび塩素は、いずれも実質的に含まれない。本発明では、ホルムアルデヒドおよび

塩素は、いずれも原料として使用せず、また反応でもほとんど生成しないからである。本発明によると、ホルムアルデヒドおよび塩素の含有量が、いずれも1重量ppm以下程度、好ましくは100重量ppb以下程度、更に好ましくは10重量ppb以下程度の α -ヒドロキシカルボン酸、例えばグリコール酸を提供できる。

【0118】

本発明の製造方法により得られた α -ヒドロキシカルボン酸は、ポリ α -ヒドロキシカルボン酸などの各種の合成樹脂の原料となる重合用モノマーなどの公知の用途に好適に用いることができる。なかでもグリコール酸は、例えば、清缶剤、皮なめし剤、キレート剤、プリント配線基盤などを洗浄する金属洗浄剤、ボイラーなどのスケール防止剤として、或いは、医薬品、農薬、化粧品、有機薬品等の各種製品の間接原料として、さらには、ポリエステル、高分子界面活性剤等の合成原料などとして好適に用いることができる。本発明の製造方法により得られたグリコール酸は、ホルムアルデヒド、含塩素化合物、メトキシ酢酸などの不純物を含まないため、化粧品などの人体に直接触れる用途に特に好適に用いることができる。

【0119】

【発明の効果】

本発明の製造方法によると、ホルムアルデヒドおよび塩素を実質的に含まないグリコール酸を得ることができる。

【0120】

また、メトキシ酢酸を実質的に含まないグリコール酸も得ることができる。

【0121】

従来の高純度グリコール酸は、晶析などの煩雑な方法によって精製されたものであるため、高価である。本発明の製造方法によると、安価に高純度グリコール酸などの α -ヒドロキシカルボン酸を得ることができる。

【0122】

従って、本発明の方法によると、グリコール酸オリゴマー、低コストで高分子量のポリグリコール酸、グリコリドを得ることができる。

【0123】

本発明の方法において、1、2-ジオールとしてエチレングリコールを用いると、少量のエチレングリコールを含むグリコール酸を得ることができる。

【0124】

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明の特徴を一層明確にする。但し、本発明の範囲は、実施例の範囲に限定されるものではない。

【0125】

なお、実施例における物性の測定等は、次のような方法で実施した。

(1) 金属微粒子の担持量

蛍光X線分析により測定した。

(2) 金属微粒子の平均粒子径

透過型電子顕微鏡 (TEM) (装置名「HF-2000」日立製作所、加速電圧 200 kV) で粒子径を観察し、付属のX線分析装置により粒子の成分分析を行った。

(3) 反応生成物の定量

ガスクロマトグラフィー及び／又は液体クロマトグラフィーにより、反応液中の反応生成物の成分を定量分析した。

【0126】

[実施例1] (Pb-Au合金触媒の反応例、EG+MeOH)

(1) 触媒調製

共沈法により調製されたTiO₂-SiO₂ (モル比Ti/Si=8:2, 焼成温度600℃, 50~250メッシュ) を担体として用いた。

【0127】

濃度20 mmol/l のテトラクロロ金酸水溶液0.5 Lを65~70℃の範囲で0.5 N水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH7に調節した。この水溶液に上記TiO₂-SiO₂担体20 gを攪拌下に投入し、温度65~70℃に保ちながら1時間攪拌を続けた。その後、静置して上澄液を除去し、残った金固定化物にイオン交換水0.5 Lを加えて室温で5分間攪拌した後、上澄液を除去するという洗浄工程を3回繰り返した。ろ過により得られた金固定化物を100℃で1

0時間乾燥し、さらに空气中400℃で3時間焼成することにより、 TiO_2 - SiO_2 担体上に金が担持された触媒 (Au/TiO_2 - SiO_2) を得た。

【0128】

次に、酢酸鉛3水塩1.835gを含有するメタノール溶液50mlに上記金担持体 Au/TiO_2 - SiO_2 を20g加え、エバポレータを用いて、80℃、常圧にてメタノールを除去して酢酸鉛を含浸担持した。その後、鉛が担持された金担持体20gをガラス製チューブに充填し水素と窒素の混合ガス（容積比10/90）を流通させながら400℃で3時間加熱した。このようにして金及び鉛を含有する金属粒子が TiO_2 - SiO_2 担体に担持された金合金担持体を得た。この担持体における金及び鉛の担持量は、担体に対してそれぞれ5.4wt%及び4.9wt%であった。また、金属粒子の粒子径を観察したところ、ほとんど全て6nm以下の粒径で高分散しており、2~3nm付近に極大を持つ狭い粒子径分布を示し、平均粒子径は6nm以下であった。

【0129】

(2) 酸化的エステル化反応 (α -ヒドロキシカルボン酸エステル製造)

前記(1)で得られた Pb-Au 合金/ TiO_2 - SiO_2 触媒を用いて α -ヒドロキシカルボン酸エステルの合成を行った。

【0130】

冷却管付回転攪拌型1Lオートクレープに、エチレングリコール62g (1.0mol)、メタノール320g (10mol) 及び上記触媒20gを仕込んで密封した。次いで、系内を0.5MPaに維持するよう背圧弁で調整しながら酸素及び窒素の混合ガス（体積比10/90）を毎分1Lの流量で液中に吹き込みバブリングしながら90℃で5時間反応を行った。

【0131】

その後、冷却して開封し、内容物の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、原料エチレングリコールが0.180mol含まれており、生成物であるグリコール酸メチル、グリコール酸2-ヒドロキシエチル、グリコリド、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類の含有量は、各々0.656mol、0.068mol、0.012mol、0.008mol及び0.001molであった。

。また、ギ酸メチル及びギ酸 2-ヒドロキシエチルのグリコール酸メチルに対する生成モル比は、各々 0.12 および 0.03 であった。

【0132】

(3) シュウ酸エステルを除去後、グリコール酸エステルを精製

上記(2)の酸化エステル化反応において得られた反応液から触媒を分離した反応ろ液(404.9g)には、残存原料であるエチレングリコールおよびメタノール、上記反応の生成物並びに反応で生成した水が含まれていた。このうちシュウ酸エステルは、シュウ酸ジメチル 0.008 mol (0.92g) 及びその他のシュウ酸類(シュウ酸など) 0.001 mol の合計 0.011 mol であった。

【0133】

この反応溶液に、グリコール酸のマグネシウム塩 0.013 mol を含有するメタノール溶液 3 ml を添加した後、1 L オートクレープに全量を仕込み、窒素置換後 80℃ に加温して 2 時間攪拌を行った。その後、冷却して開封したところ、シュウ酸マグネシウムの白色沈殿が生成していることを確認した。さらに、ろ過後反応液の分析をガスクロマトグラフィーで行ったところ、シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸類に対応するシグナルは、ほとんど消失した。

【0134】

シュウ酸マグネシウムを濾別した後、薄層蒸留装置を用いて、得られた濾液からメタノール及び水を減圧下において留去した。その後、段数 3 段のガラス製蒸留塔を用いて、ボトム温度 70～80℃、圧力 5～10 torr でグリコール酸メチルを留出させた。留出液中のグリコール酸メチルの純度は、98 重量% 以上であり、メタノールと水が合計で 1.5 重量程度% 含まれていたが、それ以外の不純物は 0.1 重量% 以下であった。シュウ酸ジメチル及びその他のシュウ酸(シュウ酸など)の含有量は、合計で 100 重量 ppm 以下であった。

【0135】

(4) 加水分解反応(反応蒸留による加水分解)

反応蒸留装置として、フラスコに段数 3 段の充填塔を接続し、さらに充填塔の塔頂に還流装置を設けた装置を用いた。上記フラスコに(3)で得られた 98 重量% 以上のグリコール酸メチル留出液 50 g に水 150 g を混合してなる混合液

を仕込んだ。次いで、反応蒸留装置の塔底温度（液温）を 95～97℃に保持し、常圧で 2 時間かけて反応蒸留を行った。この際、メタノールを含む留出液を留出した。塔頂温度は、反応蒸留の開始時には 65℃であったが、終了時には 100℃に達していた。

【0136】

反応蒸留を終了した後、上記フラスコから、グリコール酸を 36.1 重量%含む水溶液 114 g を取り出した。グリコール酸メチルを基準としたグリコール酸収率は 100%であった。不純物として、ホルムアルデヒド及び塩素化合物は検出されず、また、シュウ酸及びエチレングリコールを各々 20 p p m、76 p p m 検出した。

。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 不純物としてホルムアルデヒド、含塩素化合物などを含まない高純度の α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法を提供する。

【解決手段】 (i) 1,2-ジオールまたは(ii) 1,2-ジオールと 1 級アルコールとを、金属を担持してなる触媒の存在下、酸素と反応させることにより得られた α -ヒドロキシカルボン酸エステルを、加水分解することによって α -ヒドロキシカルボン酸を製造する方法。

【選択図】 なし

特願 2002-204754

出願人履歴情報

識別番号

[000004628]

1. 変更年月日

1991年 6月11日

[変更理由]

名称変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒

2. 変更年月日

2000年12月 6日

[変更理由]

住所変更

住 所

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

氏 名

株式会社日本触媒